(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication: **0 559 740 B1**

(12) FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet: **09.08.95** (51) Int. Cl.[6]: **C22C 27/02**, C22C 30/00

(21) Numéro de dépôt: **92900393.7**

(22) Date de dépôt: **15.11.91**

(86) Numéro de dépôt internationale :
PCT/FR91/00905

(87) Numéro de publication internationale :
WO 92/09713 (11.06.92 92/13)

(54) ALLIAGES ET COMPOSES INTERMETALLIOUES A BASE DE NIOBIUM OU DE TANTALE A HAUTE RESISTANCE SPECIFIOUE.

(30) Priorité: **26.11.90 FR 9014760**

(43) Date de publication de la demande:
15.09.93 Bulletin 93/37

(45) Mention de la délivrance du brevet:
09.08.95 Bulletin 95/32

(84) Etats contractants désignés:
AT DE GB

(56) Documents cités:
EP-A- 0 372 312
EP-A- 0 377 810
FR-A- 1 226 437
US-A- 3 022 163

(73) Titulaire: **OFFICE NATIONAL D'ETUDES ET DE RECHERCHES AEROSPATIALES(O.N.E.R.A.)**
29, avenue de la Division Leclerc
F-92322 Châtillon Cédex (FR)

(72) Inventeur: **NAKA, Shigehisa**
5, parc de Diane
F-78350 Jouy-en-Josas (FR)
Inventeur: **KHAN, Tasadduq**
18, parc de Diane
F-78350 Jouy-en-Josas (FR)
Inventeur: **WALDER, André**
20, allée Bertrand-Dauvin
F-94240 L'Hay-les-Roses (FR)
Inventeur: **MARTY, Michel**
9, rue Anatole-France
F-78530 Buc (FR)
Inventeur: **DELAUNAY, Christophe**
1, quai d'Anjou
F-75004 Paris (FR)
Inventeur: **THEVENIN, Pierre 8, rue des Aulnes**
Lisses
F-91000 Evry (FR)

(74) Mandataire: **Plaçais, Jean-Yves et al**
Cabinet Netter,
40, rue Vignon
F-75009 Paris (FR)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 559 740 B1

Description

On commence à utiliser, pour des applications à hautes températures dans le domaine aéronautique, des alliages de niobium, en raison de leur caractère réfractaire et surtout de leur densité relativement faible (8,6 pour le niobium non allié) comparée à celle des autres alliages réfractaires à base de tantale, de molybdène ou de tungstène. Les problèmes à résoudre sont cependant nombreux, par exemple, leur mauvaise tenue à l'oxydation et leur résistance mécanique médiocre à basse et moyenne température (25-900 °C).

On sait améliorer les caractéristiques mécaniques des alliages de nickel dans ce domaine de températures en y incorporant de l'aluminium, qui provoque la formation d'un composé intermétallique Ni_3Al. Ce composé précipite sous forme d'une phase appelée γ' compatible avec la phase γ de la matrice de nickel, c'est-à-dire que les deux phases ont la même structure cristalline (cubique à faces centrées) et des paramètres cristallographiques voisins, et forment un milieu cristallin ne présentant pas de discontinuités brusques susceptibles d'entraîner une fragilité de l'alliage.

L'aluminium forme également avec le niobium un compose intermétallique Nb_3Al, mais ce dernier présente une structure cristalline complexe, différente de la structure cubique centrée du niobium et non compatible avec celle-ci, et qui nuirait donc à la ductilité de l'alliage. Les alliages de niobium connus sont donc tous sous forme de solutions solides, donc monophasés, sous réserve de la présence dans certains cas d'une seconde phase du type carbure, qui n'apporte pas un durcissement efficace à haute température.

Les inventeurs se sont attachés à rechercher des alliages de niobium comportant une fraction volumique élevée d'une seconde phase intermétallique. L'approche adoptée consiste à incorporer dans les alliages une seconde phase cristallographiquement simple et si possible compatible avec la matrice niobium, ceci afin qu'on puisse accroître la résistance mécanique dans une large gamme de températures tout en préservant la ductilité à froid de ces alliages. Le niobium possédant la structure cristallographique cubique centrée de type A2, la seconde phase doit donc posséder par exemple une structure cristallographique de type B2. Cette dernière structure diffère de la précédente par la répartition des atomes selon un certain ordre entre deux types de sites constitués, d'une part par les quatre sommets d'un cube, et d'autre part par le centre de ce cube.

Une vaste étude bibliographique effectuée par les inventeurs indique toutefois l'absence de phase B2 binaire constituée par le niobium et un second élément.

Selon la littérature, les composés ternaires Ti_2AlX (X = Mo, Cr, Fe, Nb) possèdent la structure B2; les paramètres cristallographiques ne sont pas bien connus mais semblent être de l'ordre de 3,15Å (le paramètre du niobium est de 3,3Å.

Les inventeurs ont montré que cette phase existe dans un domaine relativement étendu autour de la composition théorique Ti_2AlX, comme le montre la figure 1 qui représente un diagramme ternaire Ti-Al-X. La stabilité de cette phase dépend toutefois de l'élément X. Dans le cas de la composition Ti_2AlNb, par exemple, la phase B2 qui existe seule à haute température se décompose à basse température : l'état d'équilibre est biphasé du type α_2 (= Ti_3Al) + B2. Cette décomposition est cinétiquement lente et on risque de faire apparaître des phases de transition telles que la phase ω qui est très nuisible à la ductilité. Pour la composition Ti_2AlMo, en revanche, la phase B2 est toujours stable, mais cet alliage est fragile.

Le niobium, le titane β et le molybdène sont totalement miscibles entre eux, alors que la solubilité de l'aluminium dans le niobium, dans le titane et dans le molybdène est limitée à environ 10% en atomes. Dans le système Nb-Al, on trouve trois phases Nb_3Al (cubique A15), Nb_2Al (quadratique $D8_b$) et $NbAl_3$ - (quadratique DO_{22}); dans le système Ti-Al, Ti_3Al (hexagonal DO_{19}), TiAl (quadratique $L1_0$), $TiAl_3$ (DO_{22}), etc.; dans le système Mo-Al, Mo_3Al (A15), Mo_3Al_8 (monoclinique), $MoAl_4$, etc. Toutes ces phases sont notées dans un diagramme (figure 2) comportant quatre systèmes ternaires, Ti-Mo-Al au centre et Nb-Mo-Ti, Nb-Al-Mo, Nb-Ti-Al à l'extérieur. Ces quatre triangles correspondent aux quatre faces d'un tétraèdre représentant le système Nb-Ti-Al-Mo. Le système Nb-Ti_2AlMo est indiqué dans la figure par les lignes reliant Nb et Ti_2MoAl.

L'invention a pour objet un alliage contenant au moins un métal réfractaire cristallisant dans le système cubique centré choisi parmi le niobium et le tantale, cet alliage étant formé entièrement d'un milieu cristallin présentant une structure cubique centrée sensiblement continue, caractérisé en ce qu'il comporte un composé intermétallique de formule Ti_2AlMo, et que sa composition en atomes est dans le domaine suivant :

Nb + Ta + Cr	20 à 60%
Cr	0 à 5%
Ti	20 à 40%
Al	8 à 20%
Mo	8 à 20%

le rapport Ti:Al:Mo étant à peu près 2:1:1.

Selon une caractéristique particulière de l'invention, l'alliage est sous forme d'une solution solide de Ti_2AlMo, de niobium et/ou de tantale et le cas échéant de Cr, Ti_2AlMo représentant 40 à 80% en atomes de l'alliage.

Selon un autre aspect de l'invention, l'alliage contient du tantale à une concentration inférieure à 30% en atomes.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description détaillée donnée ci-après et des dessins annexés dans lesquels :

- les figures 1 et 2 représentent des diagrammes de phases et ont déjà été commentées ci-avant;
- la figure 3 est un diagramme d'équilibre qualitatif du système Nb(+ Cr)-Ti_2AlMo; et
- les figures 4 et 5 sont des graphiques montrant l'évolution de certaines propriétés mécaniques de différents alliages en fonction de la température.

Exemples 1 à 3

On a réalisé trois alliages ayant les compositions indiquées dans le Tableau ci-après. Dans ce Tableau figurent le pourcentage en atomes de chaque élément constitutif et, au-dessous de celui-ci, le pourcentage en masse correspondant.

	Nb	Ti	Al	Mo	Cr	Densité
1	55	20	10	10	5	7,3
	67,6	12,7	3,6	12,7	3,4	
2	37	30	15	15	3	6,7
	50,0	20,9	5,9	20,9	2,3	
3	30	34	17	17	2	6,4
	42,2	24,6	6,9	24,7	1,6	

Dans ces alliages, les rapports entre Ti, Al et Mo correspondent exactement à la formule Ti_2AlMo, et le rapport (Nb + Cr)/(Ti + Al + Mo)varie de 3/2 à 8/17.

L'étude microstructurale effectuée sur ces alliages a permis d'établir un diagramme d'équilibre pseudo-binaire Nb(+ Cr)-Ti_2AlMo qualitatif, schématisé dans la figure 3. A l'état brut d'élaboration, l'alliage de l'exemple 1 est monophasé ayant la structure cubique centrée désordonnée (A2) alors que les alliages 2 et 3 sont également monophasés ayant la structure cubique centrée ordonnée (B2) comme c'est le cas pour l'alliage Ti_2AlMo. De plus, les alliages des exemples 2 et 3 sont stables au moins jusqu'à 1000 °C conservant leur structure B2 ordonnée. Le diagramme concerne des alliages pouvant contenir, outre Nb, Ti, Al et Mo, du chrome à une concentration au plus égale à 5% en atomes.

Les limites élastiques de ces alliages sont présentées dans la figure 4 en fonction de la température. A titre de comparaison, on a porté sur la même figure les limites élastiques de trois alliages de catégories différentes (F-48 : alliage de niobium classique; IN100 : superalliage à base de nickel; Super α_2 : aluminiure de titane Ti-25Al-10Nb-3V-1Mo). Les trois alliages de la présente invention possèdent une limite élastique de l'ordre de 1200 MPa à 25 °C et elle se maintient à un niveau entre 650 MPa et 900 MPa jusqu'à 800 °C environ avant de descendre jusqu'à 400 MPa environ à 950 °C. Ces alliages offrent donc, jusqu'à 900 °C environ, des caractéristiques mécaniques supérieures ou comparables à celles de l'alliage IN100 qui est un superalliage largement utilisé pour des aubes et disques de moteurs d'avion actuels.

Les trois alliages selon la présente invention possèdent une densité faible comprise entre 6,4 et 7,3 (voir Tableau), alors que les superalliages à base de nickel ont une densité souvent très nettement supérieure à 8. Sur la figure 5, on a effectué les mêmes comparaisons que sur la figure 4 en corrigeant la limite élastique par la densité. Les valeurs de la limite élastique spécifique (résultats de la correction) mettent encore plus en lumière l'avantage des alliages de l'invention sur les autres jusqu'à 950 °C environ. Notons que l'alliage Super α_2, très intéressant en raison de sa très faible densité (4,7), a une limite élastique qui chute rapidement au-delà de 650 °C. Les alliages selon l'invention surclassent donc largement l'alliage Super α_2 du point de vue de la température d'utilisation et de la résistance mécanique.

Les alliages des exemples 1 à 3, qui correspondent au premier mode de réalisation de l'invention, comportent de façon surprenante une seule phase, de type A2 ou B2 selon les concentrations en niobium et en chrome, alors qu'on s'attendait à ce qu'ils présentent à la fois des phases des deux types, compatibles entre elles.

Ceci reste probablement vrai dans le domaine de composition suivant en atomes :

Nb + Cr	20 à 60%
Cr	0 à 5%
Ti	20 à 40%
Mo	8 à 20%
Al	8 à 20%

le rapport Ti:Al:Mo restant voisin de 2:1:1.

Cependant, il n'est pas exclu qu'on obtienne dans un même alliage selon l'invention deux phases compatibles des types A2 et B2, soit en remplaçant, dans le premier mode de réalisation, une partie du molybdène par d'autres éléments tels que le chrome et/ou le tungstène, soit dans les autres modes de réalisation. L'essentiel est que les alliages selon l'invention ne donnent pas lieu à la formation de phases non compatibles avec les structures cubiques centrées du niobium et du composé Ti_2AlX.

On obtient également les avantages de la présente invention, selon le second mode de réalisation de celle-ci avec des alliages entièrement constitués par le composé Ti_2AlX, X étant en majorité du niobium et comprenant en outre au moins un élément de transition tel que du molybdène et/ou du chrome servant à stabiliser la phase B2 et évitant ainsi l'apparition de phases nuisibles telles que la phase ω qu'on observe dans le cas du composé Ti_2AlNb. La concentration en atomes du niobium est alors inférieure à 25%. Le niobium peut être remplacé en partie ou même en totalité par du tantale, sans que la densité de l'alliage devienne prohibitive.

Dans le troisième mode de réalisation de l'invention, pour stabiliser la phase B2 du composé Ti_2AlNb, au lieu d'y remplacer une partie du niobium par d'autres éléments, on y ajoute du molybdène et le cas échéant des éléments additionnels tels que le tungstène et/ou le chrome. La teneur en atomes de ces éléments ajoutés est limitée à 40% pour rester dans le domaine de la phase ordonnée B2 et pour conserver une faible densité de l'alliage.

Enfin, le quatrième mode de réalisation de l'invention diffère du premier en ce que le niobium est remplacé par le tantale. Dans ce cas, la teneur en tantale doit être inférieure à 30% en atomes pour que la densité des alliages reste relativement faible. Celle-ci atteint la valeur 9 pour un alliage à 30% de tantale, avec X = Mo. De tels alliages présentent d'excellentes propriétés mécaniques à chaud .

Revendications

1. Alliage contenant au moins un métal réfractaire cristallisant dans le système cubique centré choisi parmi le niobium et le tantale, cet alliage étant formé entièrement d'un milieu cristallin présentant une structure cubique centrée sensiblement continue, caractérisé en ce qu'il comporte un composé intermétallique de formule Ti_2AlMo, et que sa composition en atomes est dans le domaine suivant :

Nb + Ta + Cr	20 à 60%
Cr	0 à 5%
Ti	20 à 40%
Al	8 à 20%
Mo	8 à 20%

le rapport Ti:Al:Mo étant à peu près 2:1:1.

2. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est sous forme d'une solution solide de Ti_2AlMo, de niobium et/ou de tantale et le cas échéant de Cr, Ti_2AlMo représentant 40 à 80% en atomes de l'alliage.

3. Alliage selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que sa composition en atomes est la suivante :

Nb	55%
Ti	20%
Al	10%
Mo	10%
Cr	5%

et en ce qu'il est sous forme d'une phase unique ayant une structure cristallographique de type A2.

4. Alliage selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il possède l'une des compositions suivantes en atomes :

Nb	37%	30%
Ti	30%	34%
Al	15%	17%
Mo	15%	17%
Cr	3%	2%

et en ce qu'il est sous forme d'une phase unique ayant à température ambiante une structure cristallographique de type B2.

5. Alliage selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il contient du tantale à une concentration inférieure à 30% en atomes.

Claims

1. Alloy containing at least one refractory metal which crystallises in the centred cubic system, selected from niobium and tantalum, said alloy being formed entirely of a crystalline medium having a substantially continuous centred cubic structure, characterised in that it comprises an intermetallic compound having the formula Ti_2AlMo, and in that its composition in atoms is in the following range:

Nb + Ta + Cr	20 to 60%
Cr	0 to 5%
Ti	20 to 40%
Al	8 to 20%
Mo	8 to 20%,

the ratio Ti:Al:Mo being approximately 2:1:1.

2. Alloy according to claim 1, characterised in that it takes the form of a solid solution of Ti_2AlMo, niobium and/or tantalum and if necessary Cr, Ti_2AlMo constituting 40 to 80% in atoms of the alloy.

3. Alloy according to either of claims 1 or 2, characterised in that its composition in atoms is the following:

Nb	55%
Ti	20%
Al	10%
Mo	10%
Cr	5%

and in that it is present in the form of a singe phase having an A2-type crystalline structure.

4. Alloy according to either of claims 1 or 2, characterised in that it has one of the following compositions in atoms:

Nb	37%	30%
Ti	30%	34%
Al	15%	17%
Mo	15%	17%
Cr	3%	2%

and in that it takes the form of a singe phase having at room temperature a B2-type crystalline structure.

5. Alloy according to either of claims 1 or 2, characterised in that the concentration of its tantalum content is less than 30% in atoms.

Patentansprüche

1. Legierung, die wenigstens ein hitzebeständiges Metall enthält, das im kubisch-raumzentrierten System kristallisiert, das aus Niobium und Tantal ausgewählt ist, wobei diese Legierung vollständig aus einem kristallinen Medium gebildet ist, das eine im wesentlichen kontinuierliche, kubisch-raumzentrierte Struktur aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine intermetallische Verbindung mit der Formel Ti_2AlMo aufweist und ihre Atomzusammensetzung im folgenden Bereich liegt:

Nb + Ta + Cr	20 bis 60 %
Cr	0 bis 5 %
Ti	20 bis 40 %
Al	8 bis 20 %
Mo	8 bis 20 %;

wobei das Verhältnis von Ti:Al:Mo etwa 2:1:1 beträgt.

2. Legierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form einer festen Lösung von Ti_2AlMo, von Niobium und/oder Tantal und gegebenenfalls von Cr, Ti_2AlMo vorliegt, die 40 bis 80 Atom-% der Legierung darstellt.

3. Legierung nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Atomzusammensetzung wie folgt ist:

Nb	55 %
Ti	20 %
Al	10 %
Mo	10 %
Cr	5 %;

und daß sie in Form einer einzigen Phase vorliegt, die eine kristallographische Struktur des Typs A2 besitzt.

4. Legierung nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine der folgenden Atomzusammensetzungen besitzt:

Nb	37 %	30 %
Ti	30 %	34 %
Al	15 %	17 %
Mo	15 %	17 %
Cr	3 %	2 %;

und daß sie in Form einer einzigen Phase mit einer kristallographischen Struktur des Typs B2 bei Umgebungstemperatur vorliegt.

5. Legierung nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Tantal mit einer Konzentration von weniger als 30 Atom-% enthält.

FIG.1

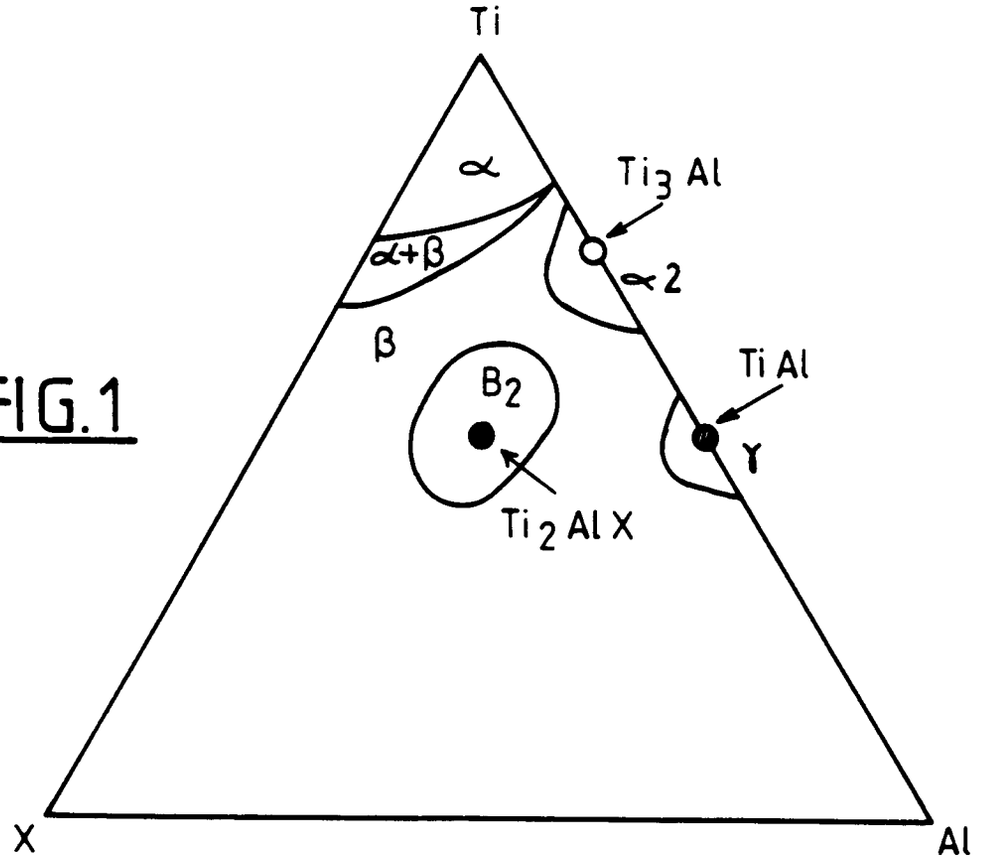
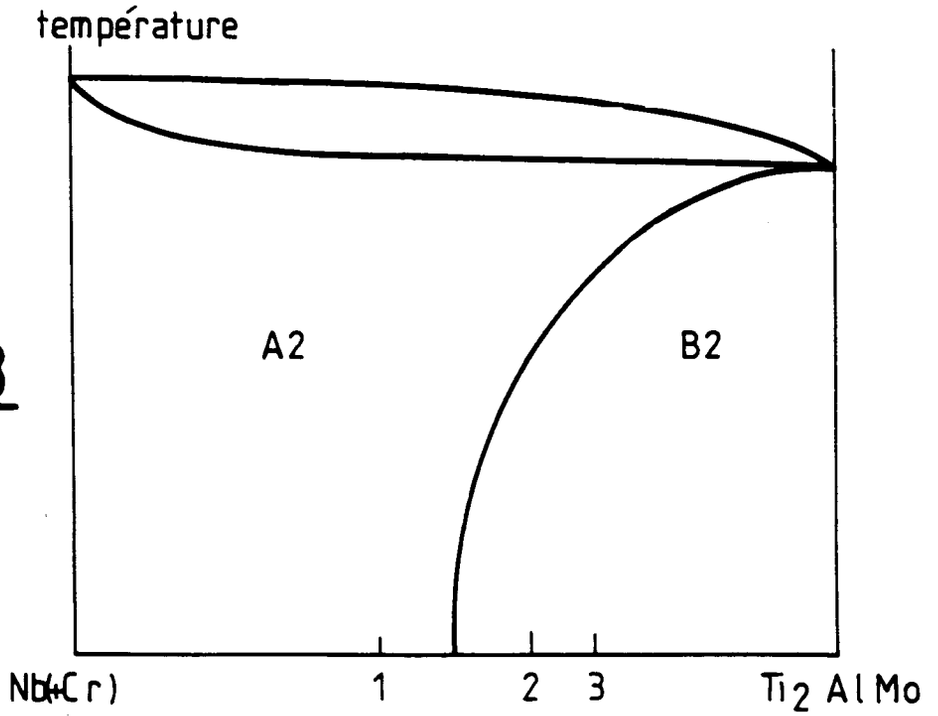

Ti
α
Ti3 Al
α+β
α2
β
B2
Ti Al
γ
Ti2 Al X
X
Al

FIG.3


température
A2
B2
Nb(+Cr)
1
2
3
Ti2 Al Mo

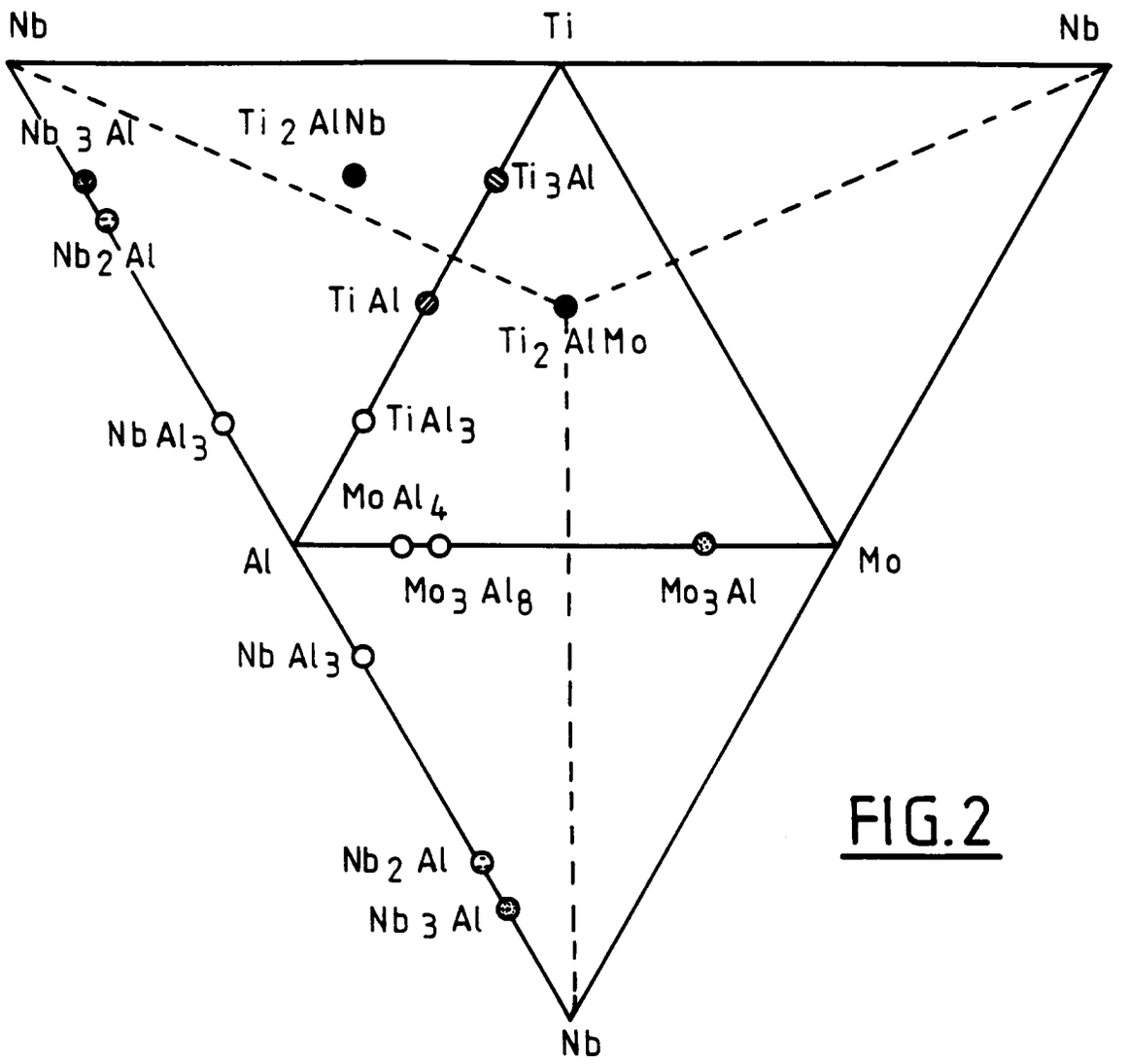

Nb
Ti
Nb
Nb 3 Al
Ti 2 AlNb
Ti 3 Al
Nb 2 Al
Ti Al
Ti 2 AlMo
Nb Al 3
Ti Al 3
Mo Al 4
Al
Mo 3 Al 8
Mo 3 Al
Mo
Nb Al 3
Nb 2 Al
Nb 3 Al
Nb

FIG.2

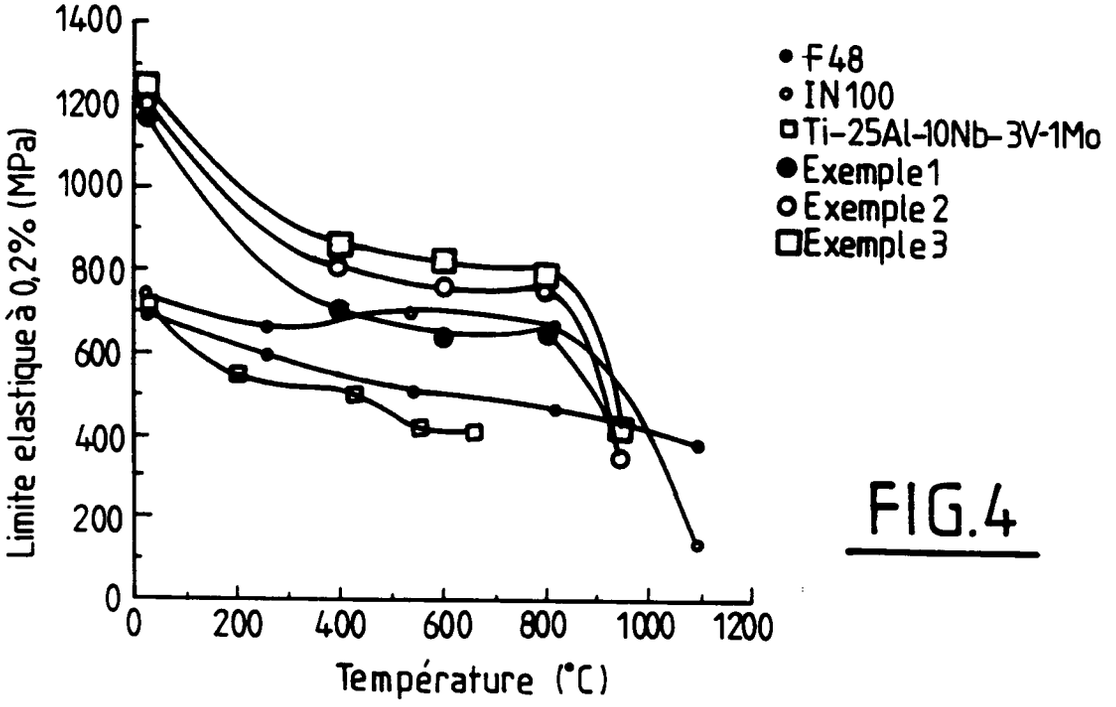

Limite elastique à 0,2% (MPa)
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
200
400
600
800
1000
1200
Température (°C)
• F48
∘ IN100
□ Ti-25Al-10Nb-3V-1Mo
● Exemple 1
○ Exemple 2
□ Exemple 3

FIG.4

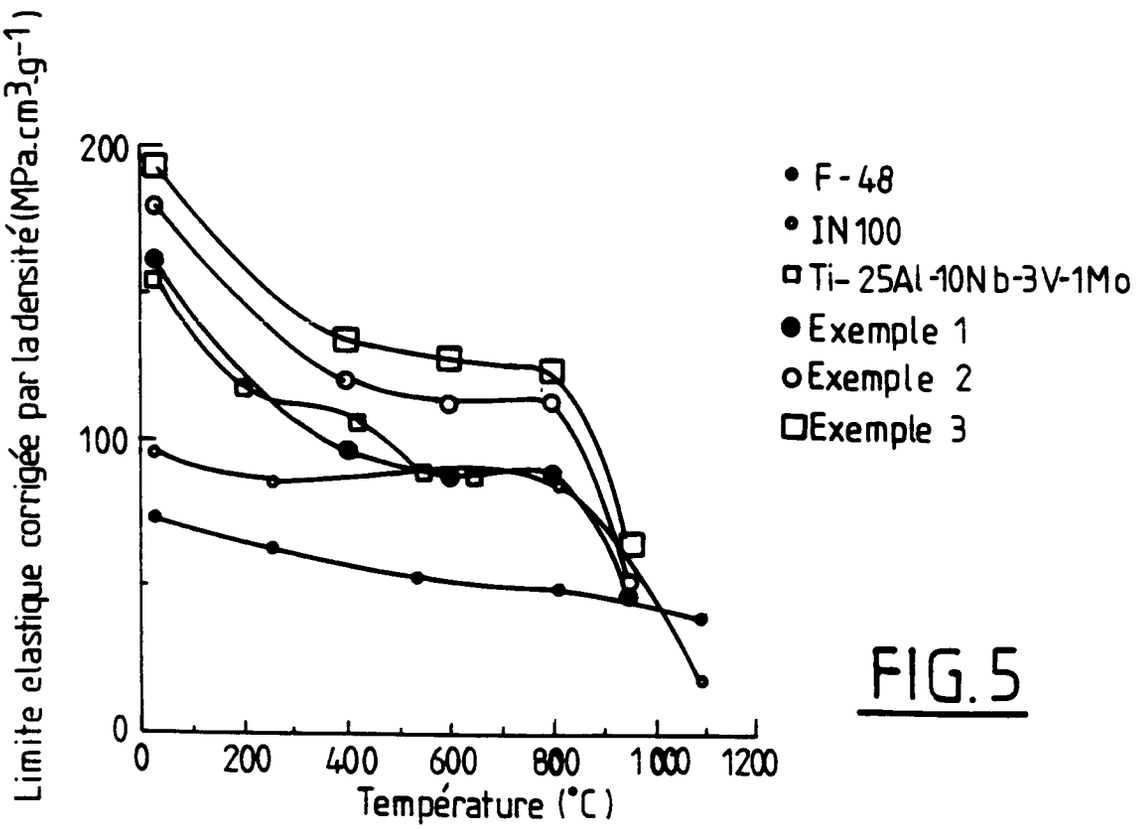

Limite elastique corrigée par la densité (MPa.cm³.g⁻¹)
200
100
0
0
200
400
600
800
1000
1200
Température (°C)
• F-48
∘ IN100
□ Ti-25Al-10Nb-3V-1Mo
● Exemple 1
○ Exemple 2
□ Exemple 3

FIG.5